

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01D 15/00, 53/46</b>	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/04878</b> (43) Date de publication internationale: <b>4 février 1999 (04.02.99)</b>	
		(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR98/01569</b> (22) Date de dépôt international: <b>17 juillet 1998 (17.07.98)</b> (30) Données relatives à la priorité: <b>97/09499</b> <b>24 juillet 1997 (24.07.97)</b> FR (71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): <b>RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]</b> ; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, IP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet curasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
		(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): <b>NEDEZ, Christophe [FR/FR]</b> ; 8, rue Maurice Fournier, F-30340 Salindres (FR). <b>LAUCHER, Dominique [FR/FR]</b> ; 18, rue des Prés Fleuris, F-68190 Ensisheim (FR).	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
		(74) Mandataire: <b>DUBRUC, Philippe</b> ; Rhodia Services, Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	
<p>(54) Title: <b>METHOD FOR ELIMINATING ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS CONTAINED IN A GAS OR LIQUID</b></p> <p>(54) Titre: <b>PROCEDE D'ELIMINATION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES CONTENUS DANS UN GAZ OU LIQUIDE</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for eliminating organophosphorus compounds contained in a gas or liquid whereby said gas or liquid is contacted with alumina and/or titanium oxide.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un procédé d'élimination de composés organophosphorés contenus dans un gaz ou liquide dans lequel on met en contact ce gaz ou liquide avec de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE D'ELIMINATION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES  
CONTENUS DANS UN GAZ OU LIQUIDE**

5 La présente invention concerne un procédé d'élimination des composés organophosphorés contenus dans une charge industrielle.

Il est connu d'utiliser les composés organophosphorés en tant que catalyseurs, notamment en tant que ligands de catalyseurs. Or, au cours de l'étape mettant en oeuvre ces catalyseurs, il est fréquent d'observer leur dégradation partielle, si bien que des traces de ces catalyseurs sont présentes dans les produits de réaction. C'est le cas par exemple lors de la réaction de dimérisation de l'acrylonitrile en 1,4-butènedinitrile, comme décrit dans le brevet US-A-4.952.541.

10 Selon l'utilisation ultérieure de ces produits, il est souvent préférable d'éliminer les résidus de catalyseurs qu'ils contiennent. En effet, ces résidus peuvent, par exemple, empoisonner et donc désactiver les catalyseurs d'étapes réactionnelles ultérieures.

15 Il peut être également recommandé d'éliminer ces résidus de manière à ce qu'ils ne génèrent pas le dégagement, dans l'atmosphère ou dans les eaux et/ou solvants résiduaires, de composés soumis à des contraintes environnementales.

20

Il est également connu d'utiliser les composés organophosphorés en tant qu'extractants lors des opérations purificatrices d'extraction liquide-liquide : le produit à purifier, initialement en solution aqueuse avec les impuretés, est transféré dans le solvant extractant à base de ces composés organophosphorés tandis que les impuretés restent en phase aqueuse. On obtient ainsi un produit purifié en phase organique qui est ensuite désextrait en phase aqueuse. Lors de cette désextraction, une partie de la phase organique à base d'organophosphorés peut passer en phase aqueuse. Le produit obtenu, bien que purifié, contient alors des traces indésirables d'organophosphorés.

25

30 Un moyen classique pour purifier les produits consiste à distiller le milieu contenant les résidus phosphorés, cependant, une telle opération est coûteuse tant en investissement qu'en fonctionnement. De plus, elle n'est pas toujours possible, et enfin, une décomposition des produits à purifier peut parfois être observée.

35

Dans certains cas, on peut réaliser une extraction liquide-liquide supplémentaire, cependant le solvant enrichi en composés phosphorés doit ensuite être traité, avant d'être rejeté ou réutilisé.

Il a également été proposé d'utiliser des résines échangeuses d'ions, comme par exemple dans le brevet GB-A-2 212 155. Ces résines présentent l'inconvénient d'être chères ainsi que de présenter une acidité qui peut entraîner des dégradations parasites.

5 Dans le brevet US-A-4.952.541, les composés phosphorés sont éliminés par mise en contact du milieu réactionnel avec un agent oxydant. Cependant, selon la nature du milieu à traiter, ce dernier peut être dégradé par l'agent oxydant.

10 Un but de la présente invention est donc de proposer un nouveau procédé d'élimination des composés organophosphorés contenus dans un milieu liquide ou gazeux.

Un autre but est de proposer un tel procédé ne dégradant pas un milieu liquide ou gazeux.

15 Dans ce but, l'invention concerne un procédé d'élimination de composés organophosphorés, trivalents et/ou pentavalents et comprenant au moins un atome de carbone, contenus dans un gaz ou un liquide, dans lequel on met en contact ledit gaz ou liquide avec de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.

20 Le procédé de l'invention consiste donc à mettre en contact les composés organophosphorés soit avec de l'alumine, soit avec de l'oxyde de titane, soit avec un composé mixte de l'alumine et de l'oxyde de titane. La réaction mise en jeu est une réaction d'adsorption et/ou de captation.

25 Selon un premier mode, le procédé met en oeuvre un adsorbant uniquement à base d'alumine.

De préférence, l'invention exclut les procédés d'élimination à l'aide d'alumine des composés organophosphorés contenus dans un gaz ou un liquide, pour lesquels les composés organophosphorés sont des phosphites et le gaz ou liquide est une charge de monomères éthyléniquement insaturés, notamment les procédés définis dans la demande de brevet français n° 97 00623.

30 L'alumine peut se présenter sous des formes diverses, elle peut, par exemple, se présenter sous la forme de poudres, billes, d'extrudés, de concassés ou de monolithes. Si l'alumine utilisée se présente sous forme de billes, ces billes peuvent être issues d'une mise en forme par technologie tournante ou par coagulation en gouttes (dite oil-drop).

35 L'alumine utilisée présente, en général, une surface spécifique d'eau moins 10 m<sup>2</sup>/g, de préférence d'eau moins 30 m<sup>2</sup>/g, encore plus préférentiellement d'eau moins 70 m<sup>2</sup>/g.

Cette surface spécifique est une surface mesurée par la méthode BET. On entend par surface mesurée par la méthode BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

Cette alumine présente également, en général, un volume poreux total (VPT) d'au moins 0,1 cm<sup>3</sup>/g, de préférence d'au moins 0,3 cm<sup>3</sup>/g, encore plus préférentiellement d'au moins 0,5. Ce volume poreux total est mesuré de la façon suivante : on détermine la valeur de la densité de grain et de la densité absolue : les densités de grain (Dg) et absolue (Da) sont mesurées par la méthode de picnométrie respectivement au mercure et à l'hélium, le VPT est donné par la formule :

$$\frac{1}{Dg} - \frac{1}{Da}$$

Les procédés de préparation des alumines présentant les caractéristiques de volume poreux total et de surface spécifique nécessaires à la mise en œuvre du procédé selon l'invention sont connus de l'homme du métier.

En ce qui concerne la surface spécifique, celle-ci peut notamment être contrôlée par la température de calcination (ou activation) de l'alumine suite à sa mise en forme.

Pour le volume poreux, son contrôle tient essentiellement au choix de l'alumine de départ utilisée pour la mise forme et aux conditions opératoires de mise en forme de l'alumine. L'homme du métier connaît ces conditions.

Il est possible d'utiliser une alumine comprenant au moins un composé d'un élément choisi dans le groupe comprenant les alcalins et les alcalino-terreux, notamment Na<sub>2</sub>O, cependant il est préférable que la teneur en ce composé soit d'au plus 5 % en poids, de préférence d'au plus 2. Il a en effet été observé que l'adsorption peut être moins efficace lorsque l'alumine comprend ces alcalins ou alcalino-terreux en teneur trop élevée.

Selon une première variante préférée, l'alumine se présente sous la forme de billes mises en forme par technologie tournante ou de concassés dont le volume de pores de diamètre supérieur à 100 Å (V<sub>100Å</sub>) est d'au moins 0,05 cm<sup>3</sup>/g, de préférence d'au moins 0,2 cm<sup>3</sup>/g, encore plus préférentiellement d'au moins 0,35 cm<sup>3</sup>/g.

Le volume V<sub>100Å</sub> est mesuré par la technique de la pénétration du mercure dans laquelle on applique la loi de Kelvin.

La mise en forme par technologie tournante est une agglomération de l'alumine réalisée par mise en contact et rotation de l'alumine sur elle-même. Comme appareil utilisé à cet effet, on peut citer le drageoir tournant, le tambour tournant.

Ce type de procédé permet d'obtenir des billes de dimensions et de répartitions de pores contrôlées, ces dimensions et ces répartitions étant, en général, créées pendant l'étape d'agglomération.

La porosité peut être créée par différents moyens comme le choix de la granulométrie de la poudre d'alumine ou l'agglomération de plusieurs poudres d'alumine de différentes granulométries. Une autre méthode consiste à mélanger à la poudre d'alumine, avant ou pendant l'étape d'agglomération, un composé, appelé porogène, 5 disparaissant totalement par chauffage et créant ainsi une porosité dans les billes.

Comme composés porogènes utilisés, on peut citer, à titre d'exemple, la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, des goudrons, des matières plastiques ou émulsions de matières plastiques telles que le polychlorure de vinyle, des alcools polyvinyliques, la naphtaline ou analogues. La quantité de composés porogènes ajoutés est déterminée 10 par le volume poreux désiré.

La poudre d'alumine utilisée comme matière de départ peut être obtenue par des procédés classiques tels que le procédé par précipitation ou gel, et le procédé par déshydratation rapide d'un hydroxyde d'alumine tel que l'hydrate de Bayer (hydrargillite).

Cette dernière alumine est notamment obtenue par déshydratation rapide 15 d'hydrargillite à l'aide d'un courant de gaz chauds, la température d'entrée des gaz dans l'appareillage variant généralement de 400 à 1200 °C environ, le temps de contact de l'alumine avec les gaz chauds étant généralement compris entre une fraction de seconde et 4-5 secondes ; un tel procédé de préparation de poudre d'alumine a particulièrement été décrit dans le brevet FR-A-1 108 011. Cette dernière alumine est 20 celle préférée de l'invention.

Le contrôle des volumes des pores de diamètre donné peut également être réalisé au cours de cette étape d'agglomération par un réglage adéquat du débit d'introduction de la poudre d'alumine et éventuellement d'eau, de la vitesse de rotation de l'appareil ou par l'introduction d'une amorce de mise en forme.

25 Suite à cette agglomération, les billes obtenues peuvent être soumises à différentes opérations destinées à améliorer leur résistance mécanique telles qu'un mûrissement par maintien dans une atmosphère à taux d'humidité contrôlée, suivi d'une calcination puis d'une imprégnation des billes par une solution d'un ou plusieurs acides et un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. Enfin, les billes sont séchées et 30 calcinées de manière à être activées.

Selon une deuxième variante préférée, l'alumine se présente sous la forme d'extrudés ou de billes issues d'un procédé de mise en forme par coagulation en gouttes dont le volume de pores de diamètre supérieur à 50 Å ( $V_{50\text{\AA}}$ ) est d'au moins 0,3 cm<sup>3</sup>/g, de préférence d'au moins 0,4 cm<sup>3</sup>/g, encore plus préférentiellement d'au moins 35 0,5 cm<sup>3</sup>/g.

Le volume  $V_{50\text{\AA}}$  est mesuré par la technique de la pénétration du mercure dans laquelle on applique la loi de Kelvin.

La mise en forme par coagulation en gouttes consiste à introduire des gouttes d'une solution aqueuse à base d'un composé de l'aluminium dans un liquide non miscible à l'eau (pétrole, kérósène, ...) de telle façon que les gouttes forment des particules sensiblement sphériques, ces particules sont coagulées simultanément et/ou 5 postérieurement à la mise en forme sphéroïdale par un agent gélifiant. Les billes sont ensuite récupérées puis séchées et calcinées.

Ce type de billes peut par exemple être préparé, selon le procédé décrit dans le brevet EP-A-097 539, par coagulation en gouttes d'une suspension ou d'une dispersion aqueuse d'alumine ou d'une solution d'un sel basique d'aluminium se présentant sous 10 forme d'une émulsion constituée d'une phase organique, d'une phase aqueuse et d'un agent de surface ou d'un émulsifiant. Ladite phase organique peut en particulier être un hydrocarbure, l'agent surfactant ou émulsifiant est par exemple du Galoryl EM 10 ®.

Ces billes peuvent également être préparées selon le procédé décrit dans le 15 brevet EP-A-015 801 par mélange à un pH inférieur à 7,5 d'un sol de boehmite ultrafine et de particules sphéroïdales d'alumine, puis coagulation en goutte de ce mélange comme indiqué précédemment, et enfin séchage et calcination.

L'alumine peut également se présenter sous forme d'extrudés d'alumine. Ceux-ci sont généralement obtenus par malaxage puis extrusion d'une matière à base 20 d'alumine, et enfin calcination. La matière de départ peut être de nature très variée : elle peut être issue de la déshydratation partielle et rapide d'hydrargillite, selon l'enseignement de la demande FR-A-1.108.011, ou de la précipitation d'alumine boehmite, pseudo-boehmite, bayerite ou d'un mélange de ces alumines. Au cours du malaxage, l'alumine peut être mélangée à des additifs, notamment des porogènes tels 25 que définis ci-dessus.

Ces extrudés peuvent présenter toutes sortes de formes : cylindres pleins ou creux, multilobes, ...

Les alumines activées Sphéralite 521, Sphéralite 569, Sphéralite 537, Sphéralite 30 517 ou Sphéralite 513 commercialisées par Procatalyse conviennent parfaitement à la mise en oeuvre de l'invention.

Selon un deuxième mode, le procédé met en oeuvre un adsorbant uniquement à base de dioxyde de titane.

Le dioxyde de titane utilisé peut se présenter sous diverses formes : extrudés de 35 formes pleines ou creuses, à profil cylindrique ou multilobé, concassés, pastilles, granulés, monolithes plus particulièrement sous forme de nids d'abeilles.

Il peut être mis en forme par toute méthode de préparation connue de l'homme du métier. Une méthode préférée est celle décrite dans les documents EP-A-038 741 et EP-A-060 741, qui consiste à extruder un mélange comprenant :

- de 1 à 40 % en poids d'eau,
- 5 - de 0 à 15 % en poids d'additifs de mise en forme tels que définis précédemment,
- de 45 à 99 % en poids d'une poudre de dioxyde de titane mal cristallisé et/ou amorphe présentant une perte au feu entre 1 et 50 %,
- puis à mettre en forme ce mélange et à le sécher et calciner.

De préférence, le dioxyde de titane présente une surface spécifique BET d'au 10 moins 30 m<sup>2</sup>/g.

De même, il est préférable d'utiliser un dioxyde de titane présentant un volume poreux total d'eau moins 0,2 cm<sup>3</sup>/g.

Le dioxyde de titane CRS-31 commercialisé par Procatalyse convient parfaitement à la mise en oeuvre de l'invention.

15

Enfin, selon un troisième mode, le procédé met en oeuvre un adsorbant qui est un composé mixte de l'alumine et du dioxyde de titane.

20 Ce composé mixte peut être obtenu soit par imprégnation d'alumine par une solution précurseur d'un composé du titane puis décomposition de ce précurseur en dioxyde de titane par chauffage, soit par comalaxage d'alumine et de dioxyde de titane, ou coprécipitation de ces composés, puis mise en forme selon l'une des méthodes précédemment décrites.

25 Lorsque le composé mixte comprend au moins 5 % en poids de dioxyde de titane par rapport au composé total, ledit composé présente de préférence une surface spécifique BET d'eau moins 30 m<sup>2</sup>/g. De même, dans ce dernier cas, il est préférable d'utiliser un dioxyde de titane présentant un volume poreux total d'eau moins 0,2 cm<sup>3</sup>/g.

30 Quel que soit le mode utilisé, l'alumine et/ou le dioxyde de titane peut être dopé par au moins un des éléments choisis parmi les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le ruthénium, le palladium, le gallium et le zirconium. Les composés de ces éléments présents dans la composition de l'adsorbant à base d'alumine et/ou de dioxyde de titane peut représenter jusqu'à 30 % en poids de l'adsorbant total.

35 Cependant, dans le cas où l'adsorbant ne comprend que de l'alumine et où l'élément dopant est un alcalin ou un alcalino-terreux, il est préférable de respecter une teneur maximum de 5 % en poids ainsi qu'indiqué précédemment.

On peut mettre en œuvre les trois modes simultanément, c'est-à-dire utiliser dans le procédé un mélange de deux ou trois des adsorbants cités : alumine, dioxyde de titane ou composé mixte alumine/dioxyde de titane.

5 Cependant, le procédé qui met en œuvre uniquement de l'alumine est préféré.

Les composés organophosphorés pouvant être éliminés selon le procédé de l'invention peuvent être choisis parmi : les phosphines, les phosphinites, les phosphonites, les phosphites, les phosphinates, les phosphonates, les phosphates.

10 Il peut s'agir notamment des composés suivants : le tertio butylphénylène tolyl phosphite, l'isopropylditolylphosphinite, l'isopropylditolylphosphonite, les triaryl phosphites, le diaryl phosphites, de composés organophosphorés du type phosphonate tels que par exemple le dibutylbutylphosphonate (DBBP), le bis-(éthyl-2hexyl)(éthyl-2hexyl)phosphonate (DHEHP), le tétra-éthyl-butylène-diphosphonate :  $(C_2H_5O)_2OP-CH_2(CH_2)_2-CH_2-PO(OH_2)_2$ , le tétra-isopropyl-méthyl-méthylène-diphosphonate :  $(iC_3H_7O)_2OP-CH(CH_3)-PO(iC_3H_7)_2$ , le tétra-éthyl-déclène-diphosphonate :  $(C_2H_5O)_2OP-CH_2-(CH_2)_8-CH_2-PO(OH_2)_2$ , le dipentylpentylphosphonate (DPPP), le diéthylidodécylphosphonate, de composés organophosphorés du type phosphinate tels que par exemple le dioctylméthylphosphinate, d'oxydes de phosphine comme par exemple les oxydes de di-n-hexylméthoxyoctylphosphine (DHMOPO), de tri-n-butyl-phosphine (TBPO), de trioctylphosphine (TOPO).

En général, le procédé est mené à température ambiante. Cependant, un chauffage peut être utilisé.

25 Le procédé selon l'invention convient, par exemple, pour traiter les composés nitriles ou dinitriles comprenant des impuretés organophosphorés.

Le procédé de l'invention convient particulièrement pour traiter un liquide provenant de la réaction de dimérisation de l'acrylonitrile en présence de catalyseurs phosphorés, ou de la réaction d'hydrocyanation du butadiène en présence de catalyseurs phosphorés.

L'alumine convient parfaitement pour éliminer ces traces d'organophosphoré du milieu réactionnel.

35 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

**EXEMPLES**

Le tableau 1 résume les caractéristiques des alumines utilisées.

5

Tableau 1

Alumine	Mise en forme	surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>50Å</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>100Å</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Taux Na <sub>2</sub> O (ppm)
A	billes	325	0,165	0,064	3250
B	billes	185	0,548	0,381	600
C	billes	208	0,904	0,706	690
D	billes	145	1,073	0,974	500
E	extrudés	211	0,621	0,380	10
F	billes	252	0,201	0,071	20 000

**Exemple 1**

10

On dissout dans un bêcher du ditolylphosphite ((tolO)<sub>2</sub>POH) dans 20 g de 1,4-dicyanobutène jusqu'à une concentration massique de 750 ppm, exprimée en élément phosphore.

15

On place 1 g d'alumine dans un trépied-nacelle en verre puis on la traite durant 2 heures à 300°C sous courant d'azote sec. La nacelle est ensuite plongée dans le bêcher de ditolylphosphite et de 1,4-dicyanobutène sans que l'alumine soit mise au contact de l'air ambiant pour éviter la réhydratation parasite.

Le bêcher est laissé sous agitation à température ambiante durant un temps compris entre 2 et 96 heures.

20

En fonction du temps de contact entre l'alumine et le milieu, on réalise un dosage du taux de phosphore encore présent dans la solution de manière à estimer l'avancement de la réaction d'adsorption des composés phosphorés par l'alumine. On réalise également le dosage du phosphore à la surface de l'alumine, une fois l'alumine égouttée. Les deux méthodes de dosage sont concordantes.

25

Dans le tableau 2, on donne, pour chaque alumine et en fonction du temps de réaction, le pourcentage de composés phosphorés captés par l'alumine.

Tableau 2

Temps (h)	Alumine					
	A	B	C	D	E	F
0	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
2	10,6 %	19,0 %	27,6 %	30,2 %	29,5 %	10,1 %
5	22,4 %	32,6 %	51,1 %	54,1 %	53,6 %	20,4 %
8	26,1 %	52,4 %	63,2 %	69,9 %	69,7 %	24,0 %
24	46,5 %	76,5 %	87,0 %	87,5 %	87,8 %	42,1 %
48	56,1 %	87,8 %	97,5 %	97,4 %	97,2 %	51,1 %
72	64,4 %	93,2 %	98,8 %	99,0 %	99,4 %	59,6 %
96	73,1 %	95,7 %	100 %	100 %	100 %	66,2 %

## 5      Exemple 2

On répète la mise en oeuvre de l'exemple 1 sur une solution de 200 g d'adiponitrile comprenant 730 ppm en masse de ditolylphosphinite exprimée en élément phosphore. On utilise 9,2 g d'alumine C.

10

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3

Temps (h)	% d'adsorption
0	0
6	56,7
36	94,1
84	99,8

15

## Exemple 4

On répète la mise en oeuvre de l'exemple 1 sur une solution de 30 ml de toluène comprenant 800 ppm en masse d'un composé pentavalent diphosphoré 20  $((\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH})$  exprimée en élément phosphore. On utilise 1,4 g d'alumine D.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4

Temps (h)	% d'adsorption
0	0
3	41,2
6	61,0
9	73,9

**REVENDICATIONS**

1. Procédé d'élimination de composés organophosphorés, trivalents et/ou pentavalents et comprenant au moins un atome de carbone, contenus dans un gaz ou un liquide, 5 caractérisé en ce qu'on met en contact ledit gaz ou liquide avec de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en contact le gaz ou liquide avec de l'alumine présentant une surface spécifique d'au moins 70 m<sup>2</sup>/g. 10
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on met en contact le gaz ou liquide avec de l'alumine présentant un volume poreux d'au moins 0,5 cm<sup>3</sup>/g.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on met en contact le gaz ou liquide avec de l'alumine comprenant au moins un composé d'un élément choisi dans le groupe comprenant les alcalins et les alcalino-terreux, dans une teneur d'au plus 2 % en poids. 15
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on met en contact le gaz ou liquide avec de l'alumine se présentant sous la forme de billes, fabriquées par technologie tournante, ou de concassés dont le volume de pores de diamètre supérieur à 100 Å est d'au moins 0,35 cm<sup>3</sup>/g. 20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on met en contact le gaz ou liquide avec de l'alumine se présentant sous la forme d'extrudés ou de billes issues d'un procédé de mise en forme par coagulation en gouttes dont le volume de pores de diamètre supérieur à 50 Å est d'au moins 0,5 cm<sup>3</sup>/g. 25
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alumine et/ou le dioxyde de titane est dopé par au moins un des éléments choisis parmi les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares, le vanadium, le niobium, le tantalé, le chrome, le molybdène, le tungstène, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le ruthénium, le palladium, le gallium et le zirconium. 30
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organophosphorés, trivalents et/ou pentavalents et comprenant au moins un atome de carbone, sont contenus dans un liquide. 35

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organophosphorés sont choisis parmi : les phosphines, les phosphinites, les phosphites, les phosphonites, les phosphinates, les phosphonates.

5

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organophosphorés sont choisis parmi : le tertio butylphénylène tolyl phosphite, l'isopropylditolyphosphinite, l'isopropylditolyphosphonite, les triaryl phosphites, le diaryl phosphites.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liquide traité provient de la réaction de dimérisation de l'acrylonitrile en présence de catalyseurs phosphorés, ou de la réaction d'hydrocyanation du butadiène en présence de catalyseurs phosphorés.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Int'l Application No  
PCT/FR 98/01569

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B01D15/00 B01D53/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 2, 14 July 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 22919, NAKANO, MIKI ET AL: "Poisoning-resistant pretreating agents and treatment of factory waste gases using them" XP002061650 see abstract &amp; JP 09 085087 A (NITSUKI YUNIBAASARU K. K., JAPAN)</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1, 4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not cited to be of particular relevance
- \*E\* earlier document published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 November 1998	19/11/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Wendling, J-P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 98/01569

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 14, 3 October 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 116690, KAMATA, SATSUO ET AL: "Study on adsorbed species on metal-oxide surfaces by inelastic electron tunneling spectroscopy. II. Organophosphorus compounds" XP002061651 see abstract & KENKYU HOKOKU - ASAHI GARASU KOGYO GIJUTSU SHOREIKAI (1987), 51, 263-9 CODEN: AGKGAA;ISSN: 0365-2599,1987,	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 18, 29 October 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158000, GRAATZEL, CAROLE K. ET AL: "Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated titanium dioxide surfaces" XP002061652 see abstract & J. MOL. CATAL. (1990), 60(3), 375-87 CODEN: JMCAOS;ISSN: 0304-5102,1990,	1
A	DE 22 21 031 A (REUTER) 15 November 1973 see page 1-9	1,7,9
A	MING-CHUN L ET AL: "Adsorption characteristics of dichlorvos onto hydrous titanium dioxide surface" WATER RESEARCH, vol. 7, no. 30, July 1996, page 1670-1676 XP004034904	1
A	WO 97 12672 A (KANSAS STATE UNIVERSITY RES. FOUND.) 10 April 1997 see page 3, line 22-36 see page 18-19; claims 1-16	1,2
A	US 4 842 746 A (FOWLER) 27 June 1989 see column 4, line 59 - column 5, line 31	1
A	US 2 875 847 A (PRING) 3 March 1959 see column 4, line 13-51	1
P,A	US 5 689 038 A (BARTRAM) 18 November 1997 see column 11-12; claims 1-30	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 98/01569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2221031	A 15-11-1973	NONE		
WO 9712672	A 10-04-1997	US 5759939 A		02-06-1998
		AU 7391596 A		28-04-1997
US 4842746	A 27-06-1989	NONE		
US 2875847	A 03-03-1959	GB 836283 A		
US 5689038	A 18-11-1997	NONE		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No:  
PCT/FR 98/01569

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 B01D15/00 B01D53/46		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 2, 14 Juillet 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 22919, NAKANO, MIKI ET AL: "Poisoning-resistant pretreating agents and treatment of factory waste gases using them" XP002061650 voir abrégé &amp; JP 09 085087 A (NITSUKI YUNIBAASARU K. K., JAPAN)</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1,4
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date déposé international ou après cette date		
"L" document pouvant porter un doute sur une revendication de l'invention, mais qui n'est pas nécessaire pour l'application d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'il indique)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinente, mais cependant contenant le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de la même famille, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
11 novembre 1998	19/11/1998	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 2280 The Hague, The Netherlands Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Wendling, J-P	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Date Internationale No  
PCT/FR 98/01569

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		no. des revendications visées
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 14,  3 octobre 1988  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 116690,  KAMATA, SATSUO ET AL: "Study on adsorbed  species on metal-oxide surfaces by  inelastic electron tunneling spectroscopy.  II. Organophosphorus compounds"  XP002061651  voir abrégé  &amp; KENKYU HOKOKU - ASAHI GARASU KOGYO  GIJUTSU SHOREIKAI (1987), 51, 263-9 CODEN:  AGKGAA; ISSN: 0365-2599, 1987,</p>	1
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 18,  29 octobre 1990  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 158000,  GRAATZEL, CAROLE K. ET AL: "Decomposition  of organophosphorus compounds on  photoactivated titanium dioxide surfaces"  XP002061652  voir abrégé  &amp; J. MOL. CATAL. (1990), 60(3), 375-87  CODEN: JMCADS; ISSN: 0304-5102, 1990,</p>	1
A	DE 22 21 031 A (REUTER) 15 novembre 1973 voir page 1-9	1,7,9
A	<p>MING-CHUN L ET AL: "Adsorption  characteristics of dichlorvos onto hydrous  titanium dioxide surface"  WATER RESEARCH,  vol. 7, no. 30, juillet 1996, page  1670-1676 XP004034904</p>	1
A	<p>WO 97 12672 A (KANSAS STATE UNIVERSITY  RES. FOUND.) 10 avril 1997  voir page 3, ligne 22-36  voir page 18-19; revendications 1-16</p>	1,2
A	US 4 842 746 A (FOWLER) 27 juin 1989 voir colonne 4, ligne 59 - colonne 5, ligne 31	1
A	US 2 875 847 A (PRING) 3 mars 1959 voir colonne 4, ligne 13-51	1
P,A	US 5 689 038 A (BARTRAM) 18 novembre 1997 voir colonne 11-12; revendications 1-30	1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Je Internationale No  
PCT/FR 98/01569

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2221031 A	15-11-1973	AUCUN	
WO 9712672 A	10-04-1997	US 5759939 A AU 7391596 A	02-06-1998 28-04-1997
US 4842746 A	27-06-1989	AUCUN	
US 2875847 A	03-03-1959	GB 836283 A	
US 5689038 A	18-11-1997	AUCUN	